

# 糙米蛋白质含量与矿质元素含量的相关分析 及 NIRS 模型的建立

郭咏梅<sup>1</sup>, 李华慧<sup>1</sup>, 李少明<sup>2</sup>, 段延碧<sup>2</sup>, 黄平<sup>1</sup>, 涂建<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>云南省农业科学院粮食作物研究所, 昆明 650205; <sup>2</sup>云南农业大学农科实验教学中心, 昆明 650201)

**摘要:** 利用 162 份不同类型水稻种质, 采用微量凯氏定氮法测定蛋白质含量, 原子吸收分光光度法 (Atomic absorption spectrophotometry, AAS) 测定 Mg、Ca、Fe、Zn、Cu 和 Mn 等 6 种矿质元素含量, 火焰光度法测定 K 含量, 分光光度法测定 P 含量。对糙米蛋白质与矿质元素、矿质元素间进行相关分析; 并利用测定的蛋白质含量的化学值, 采用偏最小二乘法 (Partial least squares, PLS) 建立糙米蛋白质预测的校正模型。结果表明, 糙米矿质元素含量大小顺序为  $P > K > Mg > Ca > Zn > Fe > Cu > Mn$ , 蛋白质与 P、K、Cu 和 Mn 等矿质元素极显著或显著正相关; 通过比较光谱预处理方法在不同谱区的处理效果: 采用一阶导数预处理、谱区为  $11995.7 \sim 7498.3 \text{ cm}^{-1}$  和  $6102 \sim 4597.7 \text{ cm}^{-1}$  建立校正模型的检验和预测效果最佳, 糙米蛋白质的近红外测定值和化学测定值之间具有较高的相关性, 其校正决定系数为 92.89, 外部验证决定系数为 89.91; 筛选到小黑谷、小红米和紫糯米等高蛋白、富矿质营养的种质材料, 可作为富营养稻米品种创新的亲本材料; 通过利用蛋白质和矿质元素间的相关性, 借助近红外分析技术 (Near-infrared Reflectance Spectroscopy, NIRS) 辅助测定蛋白质含量, 并间接选择富矿质营养水稻种质, 聚合高蛋白和富 2 种以上矿质元素, 可能是水稻营养品质育种的一条有效途径。

**关键词:** 糙米; 蛋白质含量; 矿质元素含量; 相关性; NIRS 模型

## Correlation Analysis of Protein Content and Mineral Content in Brown Rice and Establishment of the Math Model for the NIRS Analysis

GUO Yong-mei<sup>1</sup>, LI Hua-hui<sup>1</sup>, LI Shao-ming<sup>2</sup>, DUAN Yan-bi<sup>2</sup>, HUANG Ping<sup>1</sup>, TU Jian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Food crops Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205;

<sup>2</sup> Experiment Teaching Center for Agriculture Specialty, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201)

**Abstract:** Using 162 rice samples as materials, the method of semimicro-kjeldahl was employed to determinate the protein content, while atomic absorption spectrophotometry (ASS) was employed to determinate the contents of Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, and Mn, colorimetry with phosphate-molybdenum-blue complex was employed to determinate the content of P and flame photometry was employed to determinate the content of K in brown rice. The relationships of protein content and mineral content, different mineral element contents in brown rice were investigated. The chemometrical method of partial least squares gression was used to establish the calibration model of protein content in brown rice. The results showed that the elemental concentrations ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) in brown rice are in turn of  $P > K > Mg > Ca > Zn > Fe > Cu > Mn$ . Significant positive correlations were found between protein content and mineral contents, including P, K, Cu, and Mn. In addition, the optimal model was developed by the spectral data pretreatment of the first derivative in  $11995.7 - 7498.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $6102 - 4597.7 \text{ cm}^{-1}$ , by analyzing spectral data pretreatment and light frequency ranges. This model's calibration coefficient and validation coefficient were 92.89 and 89.76, respectively. The model showed significant correlation and lower error between near-infrared value and true value. The germplasm of rice resource with high protein content and rich mineral contents, such as Xiao Heigu, Xiao Hongmi and Zi Nuomi had been selected. Good calibration equation was successfully developed for protein content, the e-

收稿日期: 2012-02-15 修回日期: 2012-03-27

基金项目: 云南省基金项目 (2009ZC143M)

作者简介: 郭咏梅, 研究员, 博士, 从事水稻育种研究。E-mail: yongmei.g@163.com

quation show satisfactory determination coefficients. Finally, a probably effective way to improve protein content of rice was proposed. Combination of some special characteristics, such as protein content, P, K, Cu, and Mn etc, was one of the effective approaches to increase nutrient of rice. This NIRS-assisted-selection could be a very efficient method to improve protein content and mineral contents in rice breeding programs.

**Key words:** Brown rice; Protein content; Mineral content; Correlation analysis; Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS)

稻米蛋白质含量是决定稻米营养品质的主要因素,其含量的高低不仅影响稻米的营养价值,而且关系到以大米为主食的人群蛋白质摄入量 and 健康水平<sup>[1]</sup>。矿质元素既是水稻的必需矿质元素,同时也是人体所必需的矿质元素,水稻子粒中矿质元素的含量直接影响了人体对矿质元素的摄入,进而影响人体的矿质营养状况<sup>[2]</sup>,其中,微量元素虽然在人体内含量甚微,但它们参与了人体中 50% ~ 70% 的酶组分,构成体内重要的载体和电子传递系统,参与激素和维生素的合成。

我国水稻种植面积占全国粮食种植面积的 28%,而稻米总产量却占全国粮食总产量的 40% 以上<sup>[3-4]</sup>,我国居民的食物中 70% 的热量和 65% 的蛋白质及大部分微量元素来自水稻<sup>[5]</sup>,水稻与人类生存息息相关,其营养成分直接关系到人们的身体健康。因此,充分发掘富含蛋白质和矿质营养的种质资源,选育高蛋白、富矿质营养的水稻品种,供给人们作为食粮,对提高全民的健康水平有着重要意义。

本研究选用云南水稻主栽品种、地方品种和特种稻米种质资源 162 份,对 P、K、Mg、Ca、Fe、Zn、Cu 和 Mn 8 种矿质元素和蛋白质含量进行测定,旨在明确稻米中蛋白质和矿质元素含量的特点和差异,发掘高蛋白、富矿质营养的水稻种质;通过糙米蛋白质及矿质元素含量相关分析,为育成高蛋白、富矿质营养的创新种质提供选择依据;并利用测定的蛋白质含量的化学值,建立稻米蛋白质近红外光谱分析模型(Near-infrared Reflectance Spectroscopy, NIRS),为筛选高蛋白的同时间接选择富矿质营养水稻种质提供快速评价方法,提高微营养育种的效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本试验共选材料 162 份,包含籼稻和粳稻;糯稻、软米稻和粘稻;有色稻和无色稻;地方品种、选育品种和品系等各种类型。在云南省弥勒县棚普镇同田种植试验材料,采用完全随机区组排列,2 次重复,田间插秧规格 16.7 cm × 26.7 cm,10 行区,行长

5 m,每 hm<sup>2</sup> 施农家肥 15 t、水稻专用复合肥 600 kg 和尿素 150 kg 作底肥,栽后 7 ~ 10 d 结合化学除草,每 hm<sup>2</sup> 用尿素 225 kg 施分蘖肥,栽后 40 d 每 hm<sup>2</sup> 用尿素 75 kg、硫酸钾 75 kg 施穗肥。成熟后,每份材料均收获成熟一致的稻谷 200 g 并脱粒。经晾晒干燥后,保存于通风良好的阴凉处,放置 3 个月后,备用。

### 1.2 方法

**1.2.1 样品准备** 种子于室温下平衡水份 72h,用砻谷机(Satake Thu35B, Satake, 日本)脱壳后碾成糙米用于样品光谱的采集;将已扫过光谱的样品用旋风式磨粉机(LMT63L2, Brabender, 德国)磨成粉,用于蛋白质含量和矿质元素含量分析。

**1.2.2 光谱采集** 利用 Bruker 公司 MATRIX-I 型 FT-NIR 近红外光谱仪(带漫反射镀金大积分球,自动样品旋转台,48 mm 石英杯,PbS 检测器等采样附件),以及配套 OPUS/QUANT4. 2 软件进行光谱数据的获取、转换和光谱的存储。谱区采集范围为 12500 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>(波长 2500 ~ 833 nm);光谱分辨率为 16 cm<sup>-1</sup>,每份样品扫描次数:64 次(约 1 min),贮存于计算机中,每份材料分别采集光谱 2 次,取平均值,并转化为 Log(I/R),最后贮存成 1 个计算机文件,形成一条谱带。计算机为 Windows XP 中文操作系统。

**1.2.3 糙米矿质元素含量测定** 用干灰化法处理样品。准确称取 5 g 米粉放入 30 ml 瓷坩锅中,然后置于可调电炉上,置于通风橱中缓缓加热,进行碳化,直至不再冒烟为止。将瓷坩锅放入马弗炉内,先以低温加热,逐渐升高温度至 600 °C,保温 2 h,直至样品完全变为白色。冷却后取出,加入 5 ml 水与浓盐酸 1:1 配制的 HCl 溶液进行溶解,并转入 50 ml 容量瓶中,用去离子水定容,摇匀,待测。用原子吸收分光光度法(AAS)测定米粉中 Mg、Ca、Fe、Zn、Cu 和 Mn 的含量。各样品均 2 次重复。

**1.2.4 糙米蛋白质、P 和 K 等含量的测定** 用瑞士 Buchi 公司生产的 435 消煮炉、343 蒸馏装置、自动滴定仪,国家标准(GB2905-82)半微量凯氏法测定粗蛋白含量;火焰光度法测定 K 的含量;分光光

度法测定 P 的含量;每个样品重复测定 2 次,求 2 次重复测定结果的平均值。常规分析数据为化学值(true),近红外分析数据为预测值(prediction)。

**1.2.5 建立 NIRS 模型** 在 162 份样品中删除 28 份 2 次测定化学值误差显著大于平均误差的异常样品,剩余样品按 4:1 比例分为校正集与验证集,进行数学模型的建立和验证;采用偏最小二乘法(partial least square, PLS),利用 OPUS/QUANT4.2 软件,对校正样品集的全部光谱进行全交叉验证,删除 2 个异常样品,在试验中采用 105 份样品建立定量分析模型;用 27 份验证样品集光谱进行外部检验。通过比较模型的决定系数、各种均方差、相对标准差、相关关系来评价模型的优劣<sup>[6-8]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 糙米蛋白质含量和矿质元素含量的差异

糙米矿质元素 P、K、Ca、Mg、Fe、Zn、Cu 和 Mn 含

量差异较大,其含量高低依次为  $P > K > Mg > Ca > Zn > Fe > Cu > Mn$  (表 1)。常量元素中,P 含量最高,Ca 含量最低。P 的平均含量为  $4187.00 \pm 1544.30$  mg/kg,最低为 1032.20 mg/kg,最高为 10264.40 mg/kg;K、Mg 和 Ca 的平均含量分别为  $1141.00 \pm 576.0$  mg/kg、 $147.43 \pm 35.94$  mg/kg 和  $63.90 \pm 18.18$  mg/kg,变异范围分别为 424.20 ~ 2355.60 mg/kg、82.73 ~ 227.99 mg/kg 和 25.01 ~ 118.71mg/kg;微量元素中,Zn 含量最高,Mn 含量低。Zn 平均含量为  $12.61 \pm 2.49$  mg/kg,变异范围为 7.58 ~ 17.51 mg/kg;Fe、Cu 和 Mn 的平均含量分别为  $6.74 \pm 2.22$  mg/kg、 $4.80 \pm 1.35$  mg/kg 和  $4.34 \pm 1.65$  mg/kg,变异范围分别为 2.20 ~ 18.43 mg/kg、2.47 ~ 8.32 mg/kg 和 1.18 ~ 9.67 mg/kg;糙米蛋白质的平均含量达  $8.71 \pm 1.26\%$ ,变异范围为 6.03% ~ 11.69%,同一品种中矿质元素间含量差异较大。

表 1 糙米矿质元素含量和蛋白质含量的分析结果

Table 1 Variance of mineral contents and protein content in brown rice

参数	样品数	平均值	标准差	极差	变异系数(%)
Parameters	No. of samples	Mean	SD	Range	CV
P(mg/kg)	162	4187.00	1544.30	1032.20 ~ 10264.40	36.88
K(mg/kg)	162	1141.00	576.00	424.20 ~ 2355.60	50.48
Mg(mg/kg)	162	147.43	35.94	82.73 ~ 227.99	24.38
Ca(mg/kg)	105	63.90	18.18	25.01 ~ 118.71	28.45
Fe(mg/kg)	162	6.74	2.22	2.20 ~ 18.43	32.94
Zn(mg/kg)	162	12.61	2.49	7.58 ~ 17.51	19.75
Cu(mg/kg)	162	4.80	1.35	2.47 ~ 8.32	28.13
Mn(mg/kg)	162	4.34	1.65	1.18 ~ 9.67	38.02
蛋白质含量(%)	162	8.71	1.26	6.03 ~ 11.69	14.47
Protein content					

在不同品种间糙米各矿质元素含量变化较大,而蛋白质含量相对较小,其变异系数依次为  $K > Mn > P > Fe > Ca > Cu > Mg > Zn > 蛋白质$ 。其中,矿质元素中 K 的变异系数最大,达 50.48%,其次是 Mn、P 和 Fe,达 32.94% ~ 38.02%;Ca、Cu、Mg 和 Zn 为 19.75% ~ 28.45%;蛋白质含量的变异系数较小,仅为 14.47%。以上结果表明,糙米中蛋白质含量变异系数明显低于矿质元素;不同品种间蛋白质含量相对稳定,而矿质元素差异较大,尤其是 K、P、Mn 和 Fe,为选择高矿质元素含量的种质材料创造了条件。

### 2.2 糙米蛋白质及矿质元素含量相关分析

糙米矿质元素含量之间的相关性分析表明(表 2),K 与 P、Mg、Fe、Cu 和 Mn 极显著正相关,与 Ca、Zn 极显著负相关;Zn 与 K、P、Mg、Fe、Cu 和 Mn 含量极显著负相关,与 Ca 显著正相关;Ca 与 P 和 K 极显著负相关,与 Mn、Mg 极显著正相关;Fe、Mg、Cu 和 Mn 相互间均呈极显著正相关,Cu 与 P 极显著正相关。由此可知,K 含量高的材料中 P、Mg、Fe、Cu 和 Mn 的含量也较高,但 Ca 和 Zn 含量较低,在育种中要根据育种目标来选择亲本材料;Fe 含量高的材料中往往 Cu 和 Mn 的含量也较高,并且 Cu 含量高的

材料 Mn 含量也高,这有利于选择多种微量元素含量丰富的材料用于育种,但要选择高 Zn 含量的材料,往往 Fe、Cu 和 Mn 的含量就会低。因此,通过常规育种要想获得 Fe、Zn、Cu 和 Mn 含量都理想的材料是非常困难的,只有根据育种目标加以取舍,或者借助其他分子育种手段。

糙米蛋白质与矿质元素之间的相关性分析表明,蛋白质与 P、K 和 Cu 极显著正相关,与 Mn 显著正相关,而与 Fe、Zn、Ca 和 Mg 的相关未达显著水

平。由此可知,可通过提高蛋白质含量来提高 P、K、Cu 和 Mn 等矿质元素含量,以及与其正相关的其他矿质元素含量,有利于育成高蛋白、富矿质营养的新材料。此外,与矿质元素含量的常规分析相比,蛋白质含量的分析简单,并且近红外光谱分析技术作为一种高效分析法,在水稻蛋白质含量分析方面已有不少应用,在育种中通过蛋白质含量与矿质元素含量的相关性来间接改良稻米,是加速水稻微营养育种进展的有效途径之一。

表 2 糙米蛋白质及矿质元素含量间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients among the contents of protein and minerals in brown rice

元素 Element	Fe	Zn	Cu	Mn	Mg	Ca	P	K
Fe	1							
Zn	-0.28 **	1						
Cu	0.34 **	-0.49 **	1					
Mn	0.42 **	-0.46 **	0.72 **	1				
Mg	0.36 **	-0.56 **	0.64 **	0.73 **	1			
Ca	0.01	0.17 *	-0.15	0.31 **	0.25 **	1		
P	0.10	-0.25 **	0.36 **	0.14	0.01	-0.47 **	1	
K	0.47 **	-0.73 **	0.79 **	0.71 **	0.78 **	-0.60 **	0.33 **	1
蛋白质含量 protein content	0.06	-0.1	0.31 **	0.20 *	0.11	-0.04	0.29 **	0.23 **

\*, \*\* 分别表示 0.05 和 0.01 的显著性水平 \* and \*\* was Significant levels at 0.05 and 0.01 , respectively

### 2.3 近红外校正模型的建立与检验

利用仪器配套软件 OPUS/QUANT4.2 的自动优化功能,比较矢量归一化、多元散射校正、一阶导数、一阶导数 + 多元散射校正、一阶导数 + 矢量归一化等光谱预处理方法在不同谱区下的效果,筛选建模的最佳光谱预处理方法、谱区范围、最佳主成分维数,确定最优校正模型,用相对独立于校正集外的验证集样品评价模型的适应性(校正集与验证集蛋白质分析的各统计参数见表 3)。结果显示:一阶导数,最佳维数(rank)为 9,谱区为 11995.7 ~ 7498.3  $\text{cm}^{-1}$ 、6102 ~ 4597.7  $\text{cm}^{-1}$ 建立的校正模型效果最佳。

从划分的 2 个样品集的统计参数可以看出,运用验证集样品的预测效果基本可以说明校正集样品建立模型的适应性。校正集样品中蛋白质含量的分布范围为 6.03 ~ 11.69 g/kg,平均值为 8.54 g/kg,标准误差为 1.329,样品蛋白质含量的分布范围较广,且标准误差也较低,可用于近红外校正模型的建立;验证集样品中蛋白质含量分布范围为 6.59 ~ 11.25 g/kg,平均值为 8.29 g/kg,标准误差为 1.124,样品蛋白质含量的均值与校正集相近,范围均略小于校正集,因此,验证集样品可以用于 NIRS 模型的检验。

表 3 校正集与验证集糙米蛋白质含量的统计参数

Table 3 The statistical parameters of modeling set and testing set for protein content in brown rice

参数 Parameters	样品数 No. of samples	平均值 (g/kg) Mean	标准差 SD	极差 (g/kg) Range	变异系数 (%) CV	校正 Calibration		验证 Validation	
						校正 标准误 RMSEE	校正 决定系数 R <sup>2</sup>	验证 标准误 RMSECV	验证 决定系数 R <sup>2</sup>
校正集 Modeling set	105	8.54	1.329	6.03 ~ 11.69	15.56	0.451	92.89	0.632	84.47
验证集 Testing set	27	8.29	1.124	6.59 ~ 11.25	14.96	0.505	89.76	0.623	89.91

从 NIRS 分析模型的参数来看(表 3),校正决定系数  $R^2$  为 92.89,校正标准误(RMSEE)0.451,检验决定系数  $R^2$  为 84.47,交叉验证标准误(RMSECV)为 0.632。定标模型预测的分析数据与常规化学法检测数值间相关性显著;由校正决定系数( $R^2 = 92.89$ )、外部验证决定系数( $R^2 =$

89.91)及 2 个样品集的散点图可知,定标方程合理;由此说明,定标方程可信,对未知样品蛋白质含量的预测结果在实际应用中具有很好的参考价值,可用于种质大规模样品的初步筛选,对 NIRS 分析参数进一步优化,可建立最佳的 NIRS 分析模型。

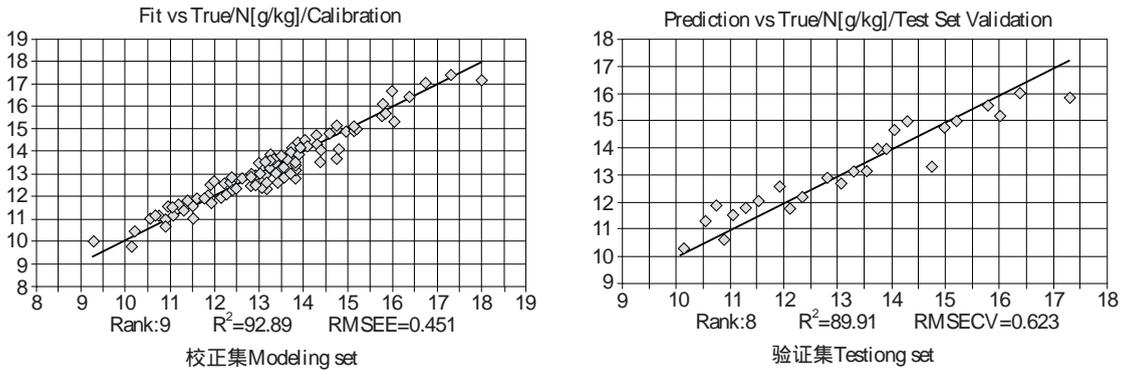


图 1 校正集和验证集的粗蛋白含量化学值和近红外预测值的相关散点图

Fig. 1 Correlation scatter diagram between NIRS and chemical analysis results for crude protein in modeling set and testing set

### 3 讨论

#### 3.1 糙米蛋白质含量和矿质元素含量的研究

水稻子粒中蛋白质含量较低,一般在 8% 左右。但与其他作物相比,水稻蛋白质在溶解性、生物价和能量吸收方面都有很好的性能,其氨基酸组成比较平衡,赖氨酸、苏氨酸等几种必需氨基酸含量较高,稻米品质较优<sup>[9]</sup>。培育优质高蛋白水稻品种是稻米品质改良的重要研究方向之一<sup>[10]</sup>。本研究结果表明,在不同品种间糙米各矿质元素含量变化较大,而蛋白质含量相对稳定,变异系数仅 14.47%,可同时选择到高蛋白、富矿质营养的种质材料。例如,本研究筛选到一批富 K、Mg、Ca、Fe、Cu 和 Mn 等矿质元素的种质材料,尤其是小黑谷糙米除富含以上 6 种元素外,蛋白质含量也较高,是培育富营养的珍稀种质资源。也是研究环境条件(土壤、水质、施肥、气候等)对稻米矿质元素吸收和积累影响较理想材料。

曾亚文等<sup>[11]</sup>用 ICP-AES 法测定 789 份地方水稻糙米中的 8 种矿质元素,认为糙米元素含量(mg/kg)依次为  $P > K > Mg > Ca > Zn > Fe > Cu > Mn$ ,与本研究结果一致。Jiang 等<sup>[12]</sup>研究了 274 个不同品种精米中的 K、Ca、Na、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn 的含量,结果表明,这 8 种矿质元素的含量在不同品种间存在

明显差异,在精米中平均含量依次为  $K > Mg > Ca > Zn > Na > Mn > Cu > Fe$ 。孙明茂等<sup>[13]</sup>用粳稻品种间杂交组合“龙锦 1 号/香软米 1578”的 196 份  $F_3$  家系,对糙米中 Fe、Se、Zn、Cu、Mn、Ca、Mg、K、Na 和 P 等 10 种矿质元素含量的相关性进行了分析。不同矿质元素含量有较大的差异, $F_3$  家系群各矿质元素含量平均值高低排序为  $P > K > Mg > Ca > Fe > Mn > Zn > Na > Cu > Se$ 。常量元素含量研究结果均一致,但微量元素含量高低顺序不太一致,其原因是微量元素受环境和土壤影响较大,并且去糙过程中各微量元素损失较大,造成结果有所差异。同时也说明了分析样品、土壤和环境等条件对 Fe、Zn、Cu、Mn 等微量元素的影响远远大于 P、K、Mg、Ca 等常量元素。

孙明茂等<sup>[13]</sup>还对糙米矿质元素含量的变异进行研究,认为 10 种矿质元素在  $F_3$  家系间均有较大的变异,其中 Na 含量变异最大,Zn 含量变异最小,变异系数分别为 77.69% 和 12.04%。各矿质元素含量的变异系数大小顺序为  $Na > Se > Cu > Fe > Mg > Mn > Ca > P > K > Zn$ 。本研究结果发现,各矿质元素的变异范围较大,矿质元素含量受基因型的影响较大,矿质元素中 P 和 K 的含量最高,其次是 Mg 和 Ca 的含量,糙米中微量元素的含量相对较低。其中 K 含量变异最大,达 50.48%,Zn 含量变异最小,仅 19.75%,各元素变异系数依次为  $K > Mn >$

$P > Fe > Ca > Cu > Mg > Zn$ 。本研究得出 Zn 含量变异最小,与前人研究结果一致,其他结果不太一致,可能是由于材料和种植地点均有差异造成的。因此,水稻矿质元素含量在品种间的差异较大,尤其是 K、P、Mn 和 Fe,为选择高矿质元素含量的种质材料创造了条件。

### 3.2 糙米蛋白质含量和矿质元素含量相关研究

利用成对性状间的相关性可以作为稻米品质性状间接选择和改良的一种依据<sup>[14]</sup>。本研究分析了各矿质元素含量间、矿质元素与蛋白质含量间的相关性,发现 K 与 P、Mg、Fe、Cu、Mn 和蛋白质极显著正相关,这与矿质元素的生理效应直接相关,K 在植物体内与各种重要的酶参与反应,并起着活化剂的作用,能促进呼吸进程以及核酸与蛋白质的形成,而在植物体内 P 恰恰是核酸组成成份,Mg 在核酸和蛋白质代谢中作为许多酶的活化剂;Zn 与 Ca 呈显著正相关,Zn 和 Ca 共同保持着细胞膜的稳定性和完整性。此外,Fe、Mg、Cu 和 Mn 相互间均呈极显著正相关,这也与 Fe、Cu 和 Mn 等微量元素是参与酶、蛋白质的组分等生理效应直接相关。在选择育种中,为了对杂交后代进行更为有效的选择,除了利用直接选择法之外,还可利用成对性状间的相关性进行间接选择<sup>[15]</sup>,有利于同时改良不同性状。

曾亚文等<sup>[16]</sup>研究表明,P 与 K、Ca、Mg、Cu、Mn, Mg 与 Fe、Cu、Mn,以及 Fe、Zn、Cu、Mn 间呈显著正相关,糙米蛋白质含量分别与 P、K、Mg、Cu、Mn 含量显著正相关。刘建祥等<sup>[17]</sup>研究认为米粒中 K 含量与粗蛋白含量呈显著正相关。本研究结果表明,K 与 P、Mg、Fe、Cu 和 Mn 极显著正相关,与 Ca 极显著负相关;Zn 与 K、P、Mg、Fe、Cu 和 Mn 含量极显著负相关,与 Ca 显著正相关;Ca 与 P 和 K 极显著负相关,与 Mn 极显著正相关;Fe、Mg、Cu 和 Mn 相互间均呈极显著正相关,Cu 与 P 极显著正相关;蛋白质与 P、K、Cu 和 Mn 极显著或显著正相关,与前人研究结果有相似,也有区别。其中糙米 Zn 与 Mg、Fe、Cu 和 Mn 含量均呈极显著负相关,这与前人研究结果相反<sup>[16]</sup>。水稻子粒各矿质元素含量间的关系不仅受复杂的矿质元素吸收、转运机制控制,而且还受分配机制控制。因此,还需进一步在不同环境条件下进行研究,控制这些矿质元素的基因是否紧密连锁,从而发掘矿质元素含量高的优异水稻种质,为实现高矿质元素含量水稻育种提供依据。

### 3.3 近红外校正模型的建立

糙米蛋白质含量与矿质元素含量之间的相关性

分析表明,蛋白质与 P、K、Cu 和 Mn 极显著或显著正相关,可通过提高蛋白质含量来提高 P、K、Cu 和 Mn 等矿质元素含量,以及与其正相关的其他矿质元素含量,在育种中可通过蛋白质与矿质元素的相关性来间接改良稻米有利于育成高蛋白、富矿质营养的新品种。目前,近红外光谱分析技术是 20 世纪 80 年代后期迅速发展起来的一项物理测试技术,作为一种快速无损分析方法<sup>[18-19]</sup>,已成为谷物品质分析的重要手段<sup>[20]</sup>,主要集中于稻米蛋白质、淀粉等品质性状<sup>[21]</sup>,在矿质元素含量分析研究中的应用未见报道。因此,通过近红外对高蛋白质的快速筛选,进而筛选富矿质元素是加速水稻微营养育种进展的有效途径之一。

近红外光谱信息是重叠、复杂、变化背景下的弱信息,光谱分析模型实际上是样品待测成分、背景成分、测量条件、测定环境等 4 类信息变量之间的复杂参数<sup>[22-23]</sup>。这决定了这种分析技术自身的缺陷——准确性受多种因素影响<sup>[23-25]</sup>;本研究将材料种植在同一田块,保证相同的生态环境条件和土壤条件,并收获成熟一致的样品作为建模材料;为了使模型达到理想的分析效果,减小试验误差,采用混合样本(糙米)、平均光谱、平均化学值,运用建模软件的优化手段、对异常值删除,选用合适的预处理方法对干扰信息进行扣除;为了扩大模型的适用范围,除入选粳、籼稻等不同亚种间的品种作为建模样品,还针对品质入选一定比例的粘米、糯米和软米稻,以及针对种皮颜色入选黑、褐、红黄、白等不同类型的有色稻作为建模样品,这些样品不仅有生产推广品种,还涉及部分传统的品种,建模样品基本覆盖了各种类型的品种,是以前同类研究中所没有的,这样大大增加了所建模型的稳健性。

本研究建立了蛋白质含量的最佳校正方程,根据 NIRS 校正和验证的效果,建立的模型对样品具有一定的预测效果,可用于有活力的糙米样品蛋白质含量的快速筛选,经测定后的样品仍具有发芽形成植株的能力。但要建立最佳的 NIRS 分析模型,对样品具有准确的预测效果,在样品的数量上、涉及的品种、品种含量梯度等方面还远远不够,需不断扩充大量有代表性的样品,对模型进一步优化。

### 参考文献

- [1] 焦爱霞,杨昌仁,曹桂兰,等. 水稻蛋白质含量的遗传研究进展[J]. 中国农业科学,2008,41(1):1-8
- [2] 郑建仙. 功能性食品(第二卷)[M]. 北京:中国轻工业出版社

- 社,1999:355-428
- [3] 韩龙植,南钟浩,全东兴,等. 特种稻种质创新与营养特性评价[J]. 植物遗传资源学报,2003,4(3):207-213
- [4] 中国统计年鉴-2004. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/yb2004-c/indexch.htm>
- [5] 裘凌浚. 为提高民族素质,开拓食物优异种质资源[M]. 北京:中国农业科技出版社,1992:1-4
- [6] Delwiche S R, Bean M, Miller R E, et al. Apparent amylose content of milled rice by near-infrared reflectance spectrophotometry [J]. Cereal Chem, 1995, 72: 182-187
- [7] 李君霞,张洪亮,严衍禄,等. 水稻蛋白质近红外定量模型的创建及在育种中的应用[J]. 中国农业科学,2006,39(4):836-841
- [8] 李君霞,闵顺耕,张洪亮,等. 水稻糙米粗蛋白近红外光谱定量分析模型的优化研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(5):833-837
- [9] Lásztity R. The Chemistry of Cereal Proteins [M]. CRC Press Inc. Florida, 1984:3
- [10] 卢良恕,许世卫. 2000 年中国食物的需求与对策[J]. 中国食物与营养,1996(2):20-23
- [11] 曾亚文,汪禄祥,普晓英,等. ICP-AES 检测云南稻核心种质矿质元素含量的地带性特征[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(6):1691-1695
- [12] Jiang S L, Wu J G, Thang N B, et al. Genotypic variation of mineral elements contents in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Eur Food Res Technol, 2008, 228: 115-122
- [13] 孙明茂,杨昌仁,李点浩,等. 粳稻“龙锦1号/香软米1578”F<sub>3</sub> 家系群糙米矿质元素含量变异及相关性分析[J]. 中国水稻科学,2008,22(3):290-296
- [14] Zhang M W, Guo B J, Peng Z M. Genetic effects on Fe, Zn, Mn and P content in *indica* black pericarp rice and their correlations with grain characteristics [J]. Euphytica, 2004, 135: 315-323
- [15] 郭咏梅,段延碧,李少明,等. 有色稻米 Fe、Zn、Cu 和 Mn 含量评价及其与种皮颜色相关分析[J]. 植物遗传资源学报, 2011, 12(6): 971-974
- [16] 曾亚文,申时全,汪禄祥,等. 云南稻种矿质元素含量与形态及品质性状的关系[J]. 中国水稻科学,2005,19(2):127-131
- [17] 刘建祥,杨肖娥,吴良欢,等. 水稻籽粒钾和蛋白质含量的基因型差异[J]. 中国水稻科学,2002,16(1):83-85
- [18] Blanco M, Villarroya I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool [J]. Trend Anal Chem, 2002, 21 (4): 240-250
- [19] Geladia P, Sethson B, Nyström J, et al. Chemometrics in spectroscopy part 2. Examples [J]. Spectrochim Acta B, 2004, 59: 1347-1357
- [20] 吴金红,张洪江,梅捍卫,等. 水稻蛋白质含量 NIR 模型适配范围的研究[J]. 中国农业科学,2006,39(12):2435-2440
- [21] 吴建国,石春海. 近红外反射光谱分析技术在植物育种与种质资源研究中的应用[J]. 植物遗传资源学报,2003,41(1):68-72
- [22] 甘莉,孙秀丽,金良,等. NIRS 定量分析油菜种子含油量、蛋白质含量数学模型的创建[J]. 中国农业科学,2003,36(12):1609-1613
- [23] 陈斌,赵龙莲,李军会,等. 近红外光谱法快速分析葛根中的有效成分[J]. 光谱学与光谱分析,2002,22(6):976-979
- [24] 魏良明,严衍禄,戴景瑞. 近红外反射光谱测定玉米完整籽粒蛋白质和淀粉含量的研究[J]. 中国农业科学,2004,37(5):630-633
- [25] 赵丽丽,赵龙莲,李军会,等. 傅立叶变换近红外光谱仪扫描条件对数学模型预测精度的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 41-44